

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 63315566
PUBLICATION DATE : 23-12-88

APPLICATION DATE : 18-06-87
APPLICATION NUMBER : 62152060

APPLICANT : HITACHI METALS LTD;

INVENTOR : OGATA YASUNOBU;

INT.CL. : C04B 35/00 C01G 3/00 H01B 12/00

TITLE : PEROVSKITE TYPE OXIDE SUPERCONDUCTING MATERIAL HAVING HIGH J_c AND T_c

ABSTRACT : PURPOSE: To enhance critical electric current density J_c of high-temperature superconducting material capable of cooling with liquid nitrogen, by adding a small amount of alumina to a perovskite type oxide having a specific composition.

CONSTITUTION: The aimed superconducting material is a perovskite type oxide superconducting material having high J_c and high T_c and formed by adding about 0.01~1wt.% Al_2O_3 to a perovskite type oxide having the following compositional formula mainly contained. [Compositional formula]: $A_2B_1C_3'O_{7-\delta}$ wherein A is one or two or more kind of mixtures selected from Ba, Sr and Ca; B is one or two or more kinds of mixtures selected from Y and lanthanide (excluding Pm); C' is Cu or mixture mainly containing Cu and consisting of Cu and one or more kind of Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni and Zn; O is oxygen; δ is >0 and <0.5 .

COPYRIGHT: (C) JPO

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和63年(1988)12月23日

C 04 B 35/00

Z A A

7412-4G

C 01 G 3/00

Z A A

7202-4G

H 01 B 12/00

Z A A

7227-5E

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑬ 発明の名称 高Jc, 高Tcペロブスカイト型酸化物超電導材

⑭ 特 願 昭62-152060

⑮ 出 願 昭62(1987)6月18日

⑯ 発 明 者 緒 方 安 伸 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社磁性材料
研究所内

⑰ 出 願 人 日立金属株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

明 細 書

1. 発明の名称

高Jc, 高Tcペロブスカイト型酸化物超電導材

2. 特許請求の範囲

組成式: $A_2B_1C'\text{O}_{7-\delta}$ 但し、Aは、Ba、Sr、Caから選ばれ
る一種又はこれらの内から選ば
れる二種以上の混合物、

Bは、Yおよびランタノイド

(Prは除く)から選ばれる一種又

はこれらの内から選ばれる二種
以上の混合物、

C'は、Cu又はCuおよびTi、

V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、

Znの内一種以上から選ばれる

Cu主体の混合物、Oは酸素、

かつ $0 < \delta < 0.5$ を有するペロブスカイト型酸化物を主体とし、こ
れに対して約0.01wt%～約1wt%の Al_2O_3 を添加
したことを特徴とする高Jc, 高Tcペロブスカイ

ト型酸化物超電導材。

3. 発明の詳細な説明

[技術分野]

本発明は、超電導磁石、電力貯蔵装置、送電線、
超電導発電機、ジョセフソン素子、超微弱磁場検
知素子等に使用される超電導材に関するものであ
り、特に高い臨界電流密度(高Jc)、及び高い臨
界温度(高Tc)を必要とする分野に使用するに適
した高Jc、高Tc超電導材に関するものである。

[従来技術]

超電導材としては、従来より金属(Pb, Hg,
La, Ta, Sn, Ti, Zn, In, Nb, Al, V, Tcなど)、
合金(Nb-Ti, Nb-Zrなど)、化合物(Nb₃Sn,
V₃Si, V₃Ga, Nb₃Ge₂, Al_{0.7}Nb₃Sn,
CeCu₂Si₂, Mo₆Se₆, PbMo₆, S₈, SnMo₆S₈,
SrTiO₃, BaPb₃, Bi₂O₃, LiTi₂O₄)、有
機材料((TMTSF)_xPF₆、(BEDT-TT
F)_xAuI₂など)が知られている。超電導材は電
気抵抗0の線材、リボン材、粉末として得られ、
コイル等加工される。超電導磁石、電力貯蔵装

置、送電線など冷却装置の簡便化などの要求から、なるべく高い臨界温度(高 T_c)を有する超電導材が望まれている。しかし同時に超電導体を流れる電流により超電導状態が破壊されてはならないので、超電導体は高い臨界電流密度を有する必要があるが、高 T_c 材として知られるペロブスカイト型酸化物超電導材の臨界電流(J_c)をいかにすれば高く出来るかという確かなやり方と云うものは現在の所、良く分かっていない。

[目的]

本発明の目的は、液体空気、液体酸素(酸素沸点90.18K、一気圧下)、液体窒素(窒素沸点77.35K、一気圧下)など比較的入手しやすく、かつ取扱いやすい冷却媒体を利用して冷却しえる位の高い T_c を有する超電導材の臨界電流密度(J_c)を高める改良をなした超電導材を提供することにある。

[発明の構成]

本発明の酸化物超電導材の基本組成は、

組成式 $A_xB_yC'_zO_{y-\delta}$ (但し、AはBa, Sr, Caのうちの一種または二種以上の元素、B

はY, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luからなる群のなかから選ばれた一種または二種以上の元素、C'はCu、又はCuの一部をTi, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Znからなる群のうちの一種または二種以上の元素で置換したもの、Oは酸素、 δ は $0 < \delta < 0.5$ を満足する)で表されるペロブスカイト型酸化物に、約0.01wt%～約1wt%の Al_2O_3 を添加したものである。

本発明の超電導材の製造方法の一例としては、 $BaCO_3$ 、 Y_2O_3 、 CuO を均一に混合した後、酸化性雰囲気中において約900℃以上の温度で仮焼して得られた粉末に、 Al_2O_3 微粉末を混合したものを加圧成形し、次いで得られた成形体を酸素分圧 10kg/cm^2 以上の酸化雰囲気中で約950℃以上で焼成後、炉内アニールすることにより得られる。

[実施例]

以下、実施例に沿って本発明を更に具体的に説明する。

実施例1.

$BaCO_3$ 、 Y_2O_3 、 CuO をBa:Y:Cu=2:1:3になるように秤量後、ポットミルを用いた湿式混合法により均一に混合し、これを乾燥後900℃で4時間酸化雰囲気中で仮焼した。この仮焼により、組成が、 $Ba_2YCu_3O_{7.2}$ で表されるペロブスカイト型酸化物超電導材が得られる。この仮焼物を再粉砕後、 Al_2O_3 微粉を混合した後1トン/cm²の圧力で直径20mm、および厚さ3mmに加圧成形し、次いで、950℃×4時間、酸化性雰囲気中で焼結した。焼結体は炉中アニール後取り出し、測定に供した。 Al_2O_3 の添加量、臨界温度(T_c)、 J_c (77K)、 H_{c_2} (4.2K)の相互関係は第1表に示す通りである。

また、実施例では、 Al_2O_3 を仮焼後に添加したが、仮焼以前に他の主要原料と同時に混合し、仮焼した場合においても上記実施例に示したとほぼ同等の結果が得られた。なお、本発明に係る原料は金属酸化物の代りに、仮焼、焼結等により金属酸化物となり得るものであれば、金属炭酸塩、金属塩化物、金属硝酸塩あるいは有機金属化合物

等を用いても何ら差し支えない。

第1表

Al_2O_3 [wt%]	T_c [K]	H_{c_2} (4.2K)[T]	J_c (77K)[A/cm ²]
0	94	63	538
0.01	94	63	542
0.04	94	63	568
0.08	94	63	592
0.15	93	63	683
0.22	93	63	720
0.38	92	63	840
0.59	92	63	890
0.82	92	63	950
1.0	92	60	989
1.8	90	58	1008
2.0	89	47	1304

第1表に示される通り、約0.01wt%～約1wt%の Al_2O_3 の添加は、 T_c 及び H_{c_2} をほとんど低下させることなく、 J_c を顕著に高める効果がある。

但し、1wt%を越える量の Al_2O_3 を添加した場合は、 J_c は漸増するものの、もう一方の重要な物性量である超電導転位温度 T_c が、第1表に示す如く低下し好ましくない。

実施例2.

出発原料として $BaCO_3$ 、 Er_2O_3 、 CuO として、これらが、 $Ba:Er:Cu=2:1:3$ になるように配合した以外は実施例1と同様のプロセスで超電導材を得た結果、 T_c は約92K、 $H_{c2}(4.2K)$ は約68T、 J_c は約 $780 A/cm^2$ (Al_2O_3 、無添加の場合) ~ $1390 A/cm^2$ (Al_2O_3 、添加した場合) のものが、約0.01wt% ~ 約1wt%の Al_2O_3 、添加により得られた。

〔発明の効果〕

以上詳述したように、本発明によれば、臨界温度が約90Kと比較的高く、かつ臨界電流密度の大きな超電導材料が容易に実現できるので、その工業上の価値は大である。

出願人 日立金属株式会社

